

Е. А. Долматова, А. Д. Даянов, Т. Н. Останина

Уральский федеральный университет

620002, Екатеринбург, ул. Мира, 28.

E-mail: arcfan@yandex.ru

Моделирование электролитической ванны нанесения многослойных экранирующих покрытий

В работе проведен расчет гальванической ванны формирования многослойных экранирующих покрытий $\text{Cu}/(\text{Ni}+\text{Cu})$ из ацетатного электролита, содержащего 0,03 моль/л CuAc_2 , 0,3 моль/л NiAc_2 и 1,66 моль/л уксусной кислоты. По результатам поляризационных исследований выбраны значения плотностей тока импульсного режима нанесения покрытий и определен выход по току меди и никеля в период осаждения сплава Cu-Ni . Для обеспечения постоянного состава электролита предложено использовать нерастворимые аноды из нержавеющей стали и непрерывную циркуляцию электролита. Разработана схема потоков, позволяющая проводить корректировку состава раствора с использованием дополнительной сборной емкости. Рассчитан состав корректирующего потока, непрерывно подаваемого в сборную емкость.

Ключевые слова: электрохимия, моделирование, ацетат меди, ацетат никеля, гальваническая ванна.

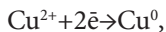
© Долматова Е. А., Даянов А. Д., Останина Т. Н., 2015

Введение

В настоящее время остро стоит проблема защиты приборов и окружающей среды от воздействия электромагнитных излучений. Для обеспечения эффективной защиты на поверхность пластмассы, из которой, как правило, выполнены корпусные детали приборов, необходимо нанести экранирующие покрытия. Наиболее эффективными экранами являются полислоистые покрытия, состоящие из чередующихся слоев магнитного (например, никель) и немагнитного (например, медь) металлов.

Как показали проведенные ранее исследования, медьнаполненные композиты, состоящие из органического полимерного связующего и наполнителя медного порошка, можно использовать для создания электропроводной основы на пластмассе с целью последующего нанесения металлических покрытий [1]. Экранирующие покрытия, состоящие из чередующихся слоев меди и никеля, можно получать методом «одной ванны» из электролита, содержащего катионы двух металлов Cu^{2+} и Ni^{2+} [2]. Условия для получения

индивидуальных слоев обеспечивают импульсным электролизом, в ходе которого происходит чередование импульсов с разными значениями тока. Во время нечетных импульсов восстанавливаются ионы наиболее электроположительного немагнитного металла (медь)



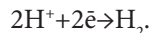
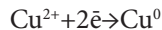
а во время четных импульсов разряжаются присутствующие в электролите ионы меди и никеля, давая магнитный слой, и выделяется газообразный водород.

Экспериментальная часть

Для выбора параметров работы проектируемой гальванической ванны были проведены экспериментальные исследования.

Поляризационные измерения проводили с помощью электрохимической станции ZIVE SP5 при линейном изменении потенциала в ячейке, подключенной по трехэлектродной схеме. Потенциал измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения.

При съеме катодной поляризационной кривой (рис. 1) использовали рабочий электрод штырькового типа, изготовленный из медной проволоки диаметром 2 мм и высотой 10 мм. Площадь на кривой соответствует предельному диффузионному току разряда ионов меди, а последующий подъем тока – процессам восстановления ионов никеля и водорода. По результатам поляризационных исследований были выбраны плотности тока: для осаждения слоя меди 7 А/м² и магнитного сплава Ni-Cu – 90 А/м².



Цель настоящей работы состояла в моделировании гальванической ванны формирования многослойных экранирующих покрытий.

Для электроосаждения слоистых покрытий Cu/(Ni+Cu) использовали ацетатный электролит следующего состава: 0,03 моль/л CuAc₂, 0,3 моль/л NiAc₂ и 1,66 моль/л уксусной кислоты [2]. Периодически проводили контроль величины pH = 4,7.

Использование растворимых анодов приведет к обогащению электролита по ионам никеля или меди, поэтому было предложено использовать нерастворимые аноды из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т. В ходе поляризационных исследований было установлено, что аноды из стали в данном растворе пассивируются и не растворяются.

Для проведения технологических расчетов большое значение имеет выход по току металла. Во время нечетных импульсов происходит восстановление меди с выходом по току 100 %.

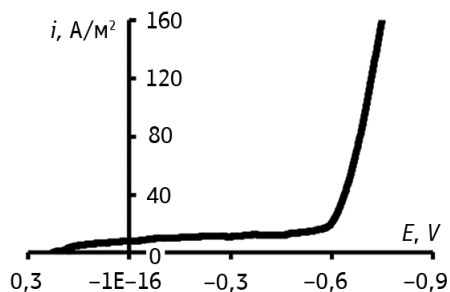


Рис. 1. Катодная поляризационная кривая восстановления меди в ацетатном электролите

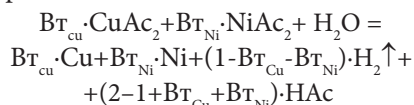
Для определения выхода по току металлов при осаждении магнитного слоя были проведены эксперименты по осаждению покрытия Ni-Cu на образец из нержавеющей стали, предварительно покрытый слоем меди. При плотности тока 90 А/м² выход по току сплава Ni-Cu составил 70,6 %.

Полученный осадок сплава и подслои меди растворяли в концентрированной азотной кислоте. Концентрацию ионов Ni²⁺ в полученном растворе определяли методом фотометрии, что позволило оценить массу никеля в сплаве. Анализ проведен сотрудниками кафедры аналитической химии ХТИ УрФУ. По известной массе осадка рассчитали состав сплава: 60 мас.% Ni и 40 мас.% Cu. Выход по току металлов

считали с учетом доли соответствующего металла в сплаве

$$Bm_{Ni} = Bm_{alloy} \cdot \omega_{Ni} = 70 \cdot 0,6 = 42 \%, \\ Bm_{Cu} = Bm_{alloy} \cdot \omega_{Cu} = 70 \cdot 0,4 = 28 \%.$$

Суммарная реакция, протекающая в период четных импульсов, с учетом выходов по току выглядит следующим образом:



Из последнего уравнения следует, что при использовании нерастворимых анодов в процессе электролиза будет наблюдаться уменьшение концентрации ацетатов меди и никеля в растворе, а концентрация уксусной кислоты будет возрастать.

Обсуждение результатов расчетов

Для стабильной работы гальванической ванны и получения осадков высокого качества необходимо поддерживать неизменным состав электролита. В проектируемой ванне этого можно добиться, регулируя состав непрерывного циркуляционного потока на входе в ванну.

Была предложена схема (рис. 2), в которую входит сборная емкость, предназначенная для организации непрерывной циркуляции раствора и корректировки его состава. Электролит,

выходящий из ванны, делится на два потока: один направляется в сборную емкость ($\frac{1}{2}\vartheta_1$), а второй – на нейтрализацию избытка кислоты ($\frac{1}{2}\vartheta_1$). Одновременно в сборную емкость подается корректировочный поток ($\vartheta_{корр}$), в котором концентрация ацетатов меди и никеля выше, чем в ванне. Выходящий из сборной емкости раствор подается в гальваническую ванну (ϑ_1). Кроме того, при проведении технологических расчетов учитывали скорость псевдопрерывных потоков (ϑ_1 и ϑ_2), которые представляют собой растворы, переносимые на деталях.

В результате расчета стационарного материального баланса гальванической ванны было установлено, что для стабильной работы необходимо, чтобы в ванну поступал электролит, в котором концентрация уксусной кислоты ($C'_{HAc} = 1,48$ моль/л) ниже, а концентрации



Рис. 2. Корректирующие потоки в технологической схеме нанесения многослойных покрытий

ацетата меди ($C'_{\text{HAc2}} = 0,033$ моль/л) и ацетата никеля ($C'_{\text{HAc2}} = 0,304$ моль/л) выше, чем в ванне. С учетом интенсивности испарения воды определена объемная скорость выходящего потока, из которого затем формируется поток, поступающий в сборную емкость. При расчете учитывали разные значения интенсивностей источников компонентов в периоды четных и нечетных импульсов.

Корректировочный поток необходим для обеспечения постоянного состава раствора в сборной емкости, соответствующего по концентрациям компонентов потоку, направляемому

в ванну нанесения полислоного покрытия.

Моделирование стационарного материального баланса сборной емкости позволило определить скорость корректировочного потока и его состав:

$$\vartheta_{\text{корр}} = \vartheta_1' - \frac{\vartheta_2}{2},$$
$$C_{\text{корр},i} = \frac{\vartheta_1' \cdot C_{li}' - \vartheta_1 / 2 \cdot C_{li}}{\vartheta_{\text{корр}}}.$$

Расчет показал, что в сборную емкость необходимо непрерывно добавлять со скоростью $\vartheta_{\text{корр}} = 5,0 \cdot 10^{-6}$ м³/с раствор, содержащий 1,45 моль/л уксусной кислоты, 0,037 моль/л ацетата меди и 0,307 моль/л ацетата никеля.

Заключение

В ходе экспериментальных исследований определены параметры импульсного режима нанесения многослойных покрытий и выходы по току меди и никеля.

Для получения слоистых покрытий Cu/Cu-Ni методом одной ванны предложено использовать проточную ванну с нерастворимыми анодами. Показана возможность использования нержавеющей стали в качестве нерастворимого анода в ацетатном электролите.

С помощью метода математического моделирования материальных балансов гальванической ванны и сборной емкости определены состав входящего циркуляционного потока в ванну, а также скорость и состав корректирующего потока в сборную емкость.

1. Rudoi V. M., Ostanina T. N., Darintseva A. B., Ostanin N. I., Alikhanova I. A., Demakov S. L., et al. Electrodeposition of copper on metal-filled composite support. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2010; 46(6):702–706. DOI: 10.1134/S1023193510060157.
2. Ovchinnikova S. N., Poddubnyi N. P., Masliy A. I., Boldyrev V. V., Schwazacher W. Mutual influence of electrode processes during electrodeposition of layered structures by the single-bath method: The effect of nickel deposition and hydrogen evolution on the transport of copper ions in acetate and sulfamate electrolytes. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2002; 38(11):1210–1206. DOI: 10.1023/A:1021153827310.